

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-313712

(P2000-313712A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト\* (参考)

C 0 8 F 4/642

C 0 8 F 4/642

4 J 0 2 8

10/00

10/00

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号

特願平11-122168

(22) 出願日

平成11年4月28日 (1999. 4. 28)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 斎藤 純 治

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 松川 直 人

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

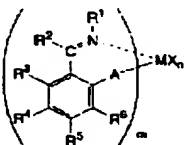
(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57) 【要約】

【課題】 高い重合活性を示し、かつ重合時の微粉生成量が少なく、粒子性状に優れたオレフィン重合用触媒を提供することおよびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供すること。

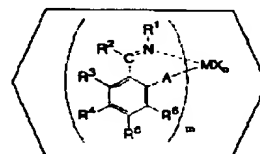
【解決手段】 オレフィン重合用触媒は、(A) 粒子状担体に、(B) 下記式で表される遷移金属化合物と、(C) アルキル基とアルミニウム原子とのモル比 (アルキル基/アルミニウム原子) が 1.8 以下である有機アルミニウムオキシ化合物とが担持されてなる。

【化1】



M: 周期表第3~11族の遷移金属原子  
m: 1~6の整数  
R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>: 水素、ハロゲン、炭化水素基等  
n: Mの価数を満たす数  
A: -O-, -S-, -N(R<sup>7</sup>)-, -Se-  
X: 水素、ハロゲン、炭化水素基等

遷移金属成分



M: 周期表第3~11族の遷移金属原子  
m: 1~6の整数  
R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>: 水素、ハロゲン、炭化水素基等  
n: Mの価数を満たす数  
A: -O-, -S-, -N(R<sup>7</sup>)-, -Se-  
X: 水素、ハロゲン、炭化水素基等

有機金属成分

R/A1比が1.8以下である  
有機アルミニウムオキシ化合物

オレフィン

(有機金属化合物)

第三成分

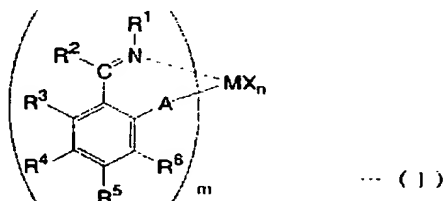
粒子状担体

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)粒子状担体に(B)下記一般式

(1)で表される遷移金属化合物と、(C)アルキル基とアルミニウム原子とのモル比(アルキル基/アルミニウム原子)が1.8以下の範囲にある有機アルミニウムオキシ化合物とが担持されてなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【化1】



(式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、

mは、1～6の整数を示し、

R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、互いに同一でも異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、mが2以上の場合には、R<sup>1</sup>同士、R<sup>2</sup>同士、R<sup>3</sup>同士、R<sup>4</sup>同士、R<sup>5</sup>同士、R<sup>6</sup>同士は、互いに同一でも異なっているもよく、またmが2以上の場合には、一の配位子に属するR<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>で示される基のうちの少なくとも1個の基と、他の配位子に属するR<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>で示される基のうちの少なくとも1個の基とが連結されていてもよく、

nは、Mの価数を満たす数であり、

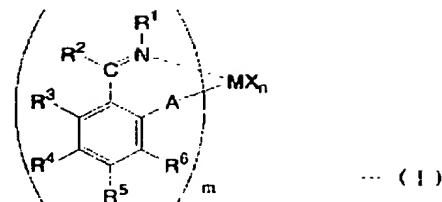
Aは、-O-、-S-、-N(R<sup>7</sup>)-または-Se-を示し、R<sup>7</sup>は、上記R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>と同義であり、

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、アルミニウム含有基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、X同士は互いに同一でも異なっているもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。) )

【請求項2】(A)粒子状担体に、(B)下記一般式

(1)で表される遷移金属化合物と、(C)アルキル基とアルミニウム原子とのモル比(アルキル基/アルミニウム原子)が1.8以下の範囲にある有機アルミニウムオキシ化合物とが担持されてなる固体触媒成分と、(D)有機金属化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【化2】



(式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、

mは、1～6の整数を示し、

R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、互いに同一でも異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、mが2以上の場合には、R<sup>1</sup>同士、R<sup>2</sup>同士、R<sup>3</sup>同士、R<sup>4</sup>同士、R<sup>5</sup>同士、R<sup>6</sup>同士は、互いに同一でも異なっているもよく、またmが2以上の場合には、一の配位子に属するR<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>で示される基のうちの少なくとも1個の基と、他の配位子に属するR<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>で示される基のうちの少なくとも1個の基とが連結されていてもよく、

nは、Mの価数を満たす数であり、

Aは、-O-、-S-、-N(R<sup>7</sup>)-または-Se-を示し、R<sup>7</sup>は、上記R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>と同義であり、

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、アルミニウム含有基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、X同士は互いに同一でも異なっているもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。) )

【請求項3】請求項1または2に記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合することを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法に関し、さらに詳しくは、粒子状担体に遷移金属化合物と特定の有機アルミニウムオキシ化合物とが担持されてなるオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】従来からオレフィン重合体またはオレフィン共重合体を製造するための触媒として、遷移金属化合物と有機金属化合物とからなるオレフィン重合用触媒が知られている。なかでも、高い重合活性でオレフィン重合体またはオレフィン共重合体を製造することのできる触媒として、ジルコノセンなどの遷移金属化合物と有機アルミニウムオキシ化合物(アルミノキサン)

とからなるオレフィン重合触媒が知られている。

【0003】さらに最近新しい触媒として、ヨーロッパ特許出願公開第874005号明細書には、サリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物と有機金属化合物とからなる触媒が記載され、この触媒は高いオレフィン重合活性を示すことが記載されている。しかしながら、この遷移金属化合物と有機アルミニウムオキシ化合物と微粒子状担体とからなるオレフィン重合用触媒を用いてオレフィン（共）重合体を製造する場合、工業的にはさらなる重合活性の向上が求められていた。

【0004】本発明者らは、このような状況のもと鋭意検討した結果、有機アルミニウムオキシ化合物中のアルキル基とアルミニウム原子とのモル比が特定の範囲にあると、粒子状担体にこの有機アルミニウムオキシ化合物と遷移金属化合物とが担持されてなるオレフィン重合用触媒は、重合活性が高く、重合時に微粉重合体の発生が少なく、かつ粒子性状に優れた重合体を得られることを見出して本発明を完成するに至った。

【0005】

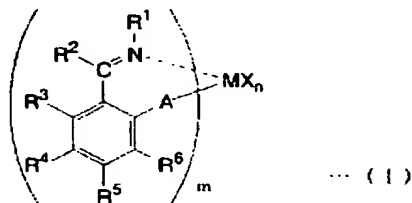
【発明の目的】本発明は、重合活性が高く、重合時に微粉重合体の発生が少なく、粒子性状に優れた重合体を得られるようなオレフィン重合用触媒を提供することを目的とするとともに、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

【0006】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、(A) 粒子状担体に、(B) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、(C) アルキル基とアルミニウム原子とのモル比(アルキル基/アルミニウム原子)が1.8以下である有機アルミニウムオキシ化合物とが担持されてなることを特徴としている。

【0007】

【化3】



【0008】(式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、mは、1～6の整数を示し、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、mが2以上の場合には、R<sup>1</sup>同士、R<sup>2</sup>同士、R<sup>3</sup>同士、R<sup>4</sup>同士、R<sup>5</sup>同士、R<sup>6</sup>同士は、互いに同一でも異なってもよく、また

mが2以上の場合には、一の配位子に属するR<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>で示される基のうちの少なくとも1個の基と、他の配位子に属するR<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>で示される基のうちの少なくとも1個の基とが連結されていてもよく、nは、Mの価数を満たす数であり、Aは、-O-、-S-、-N(R<sup>7</sup>)-または-Se-を示し、R<sup>7</sup>は、上記R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>と同義であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、アルミニウム含有基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、X同士は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前記粒子状担体(A)に、遷移金属化合物(B)および特定の有機アルミニウムオキシ化合物(C)が担持されてなる固体触媒(成分)と、(D)有機金属化合物とから形成されていてもよい。

【0009】本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記オレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合することを特徴としている。

【0010】

【発明の具体的説明】以下、本発明におけるオレフィンの重合用触媒およびオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

【0011】なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0012】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

(A) 粒子状担体に、(B) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、(C) アルキル基とアルミニウム原子とのモル比が特定の範囲にある有機アルミニウムオキシ化合物が担持された固体触媒(成分)とが担持されてなる。

【0013】まず本発明のオレフィン重合触媒を形成する各触媒成分について説明する。

(A) 粒子状担体

本発明で用いられる粒子状担体(A)は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

【0014】このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。多孔質酸化物として、具体的にはSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO、TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、ZnO、BaO、ThO<sub>2</sub>など、またはこれらを含む複合物または混合物、例えば天然または合成ゼオライト、SiO<sub>2</sub>-MgO、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>-Cr

$\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを使用することができる。これらのうち、 $\text{SiO}_2$ および/または $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とするものが好ましい。

【0015】なお、上記無機酸化物は、少量の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支ない。

【0016】このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $10\sim300\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim200\mu\text{m}$ であって、比表面積が $50\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim700\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3\sim3.0\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100\sim1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim700^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。

【0017】無機塩化物としては、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{MnBr}_2$ などが用いられる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によって粒子状に析出させたものを用いることもできる。

【0018】本発明で粒子状担体として用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で粒子状担体として用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

【0019】また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 $\text{CdCl}_2$ 型、 $\text{CdI}_2$ 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。

【0020】このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシゲル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、バリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2\cdot3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ などの多価金属

の結晶性酸性塩などが挙げられる。

【0021】このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径 $20\text{\AA}$ 以上の細孔容積が $0.1\text{cc/g}$ 以上のものが好ましく、 $0.3\sim5\text{cc/g}$ のものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径 $20\sim3\times10^4\text{\AA}$ の範囲について測定される。

【0022】半径 $20\text{\AA}$ 以上の細孔容積が $0.1\text{cc/g}$ より小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中の $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mg}$ などの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0023】本発明で粒子状担体として用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{ZrCl}_4$ などの陽イオン性無機化合物、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ などの金属アルコキシド（ $\text{R}$ は炭化水素基など）、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCCH}_3)_6]^{-}$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ などの金属アルコキシド（ $\text{R}$ は炭化水素基など）などを加水分解して得た重合物、 $\text{SiO}_2$ などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

【0024】本発明で粒子状担体として用いられる粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着さ

せ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0025】これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

【0026】有機化合物としては、粒径が10～300 μmの範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2～14のα-オレフィンを中心成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを中心成分として生成される(共)重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

【0027】このような粒子状担体では、吸着水量が1.0重量%未満、好ましくは0.5重量%未満であることが望ましく、表面水酸基が0～10重量%、好ましくは1.0～4.0重量%、特に好ましくは2.0～3.5重量%であることが望ましい。

【0028】[吸着水量] 200℃の温度で、常圧、窒素流通下で4時間乾燥させたときの重量減を乾燥前の重量に対する百分率で示した値である。

【0029】[表面水酸基量] 200℃の温度で、常圧、窒素流通下で4時間乾燥して得られた無機化合物の重量をX(g)とし、さらに該無機化合物を1000℃で20時間焼成して得られた表面水酸基が消失した焼成物の重量をY(g)として、下記式により計算する。

【0030】

$$\text{表面水酸基量 (重量\%)} = \{(X - Y) / X\} \times 100$$

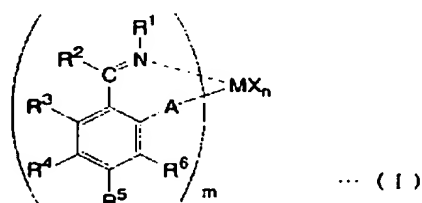
このような粒子状担体のなかでは、無機化合物からなる担体が好ましい。

#### (B) 遷移金属化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物は、下記一般式(I)で表される。

【0031】

【化4】



【0032】(なお、N……Mは、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもいなくてもよい。)

一般式(I)中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子(3族にはランタノイドも含まれる)を示し、好ましくは3～9族(3族にはランタノイドも含まれる)の金属原子であり、より好ましくは3～5族および9族の金

属原子であり、特に好ましくは4族または5族の金属原子である。具体的には、スカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、コバルト、ロジウム、イットリウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウムなどであり、好ましくはスカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、コバルト、ロジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、コバルト、ロジウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

【0033】mは、1～6、好ましくは1～4の整数、特に好ましくは2または3を示す。R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0034】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、tert-アミル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなどの炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；2-メチルシクロペンチル、2-メチルシクロヘキシル、2,5-ジメチルシクロヘキシルなどのアルキル置換環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素数5～30の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントラセニルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；トリル、iso-プロピルフェニル、n-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-n-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

【0035】上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、たとえば、トリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

【0036】また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、たとえば、シクロプロピルメ

チル、シクロヘキシルメチル、シクロペンチルメチル等のシクロアルキル置換アルキル基；ベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

【0037】さらにまた、上記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基：アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシ基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などの酸素含有基；アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどの窒素含有基；ボランジール基、ボラントリール基、ジボラン基などのホウ素含有基；メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などのイオウ含有基；ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファート基などのリン含有基、あるいは後述するようなケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を有していてもよい。

【0038】これらのうち、特に、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチル、*tert*-アミル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントラセニルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基またはアリーロキシ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などが好ましい。

【0039】酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基としては、上記例示したものと同様のものが挙げられる。ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

【0040】ケイ素含有基としては、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基など、具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリ

エチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*tert*-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましい。特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。

【0041】ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムおよびスズに置換したものが挙げられる。次に上記で説明した  $R^1 \sim R^6$  の例について、より具体的に説明する。

【0042】酸素含有基のうち、アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが、アリーロキシ基としては、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが、アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、*p*-クロロベンゾイル基、*p*-メトキシベンゾイル基などが、エステル基としては、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、*p*-クロロフェノキシカルボニルなどが好ましく例示される。

【0043】窒素含有基のうち、アミド基としては、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルベンズアミドなどが、アミノ基としては、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが、イミド基としては、アセトイミド、ベンズイミドなどが、イミノ基としては、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが好ましく例示される。

【0044】イオウ含有基のうち、アルキルチオ基としては、メチルチオ、エチルチオなどが、アリールチオ基としては、フェニルチオ、メチルフェニルチオ、ナフチルチオなどが、チオエステル基としては、アセチルチオ、ベンゾイルチオ、メチルチオカルボニル、フェニルチオカルボニルなどが、スルホンエステル基としては、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが、スルホンアミド基としては、フェニルスルホンアミド、*N*-メチルスルホンアミド、*N*-メチル-*p*-トルエンスルホンアミドなどが好ましく挙げられる。

【0045】なお、 $R^6$  は水素以外の置換基であることが好ましい。すなわち、 $R^6$  はハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基が好ましい。特に  $R^6$  は、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換

シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、アミノ基、イミド基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基またはヒドロキシ基であることが好ましく、さらにハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基であることが好ましい。

【0046】 $R^6$  として好ましい炭化水素基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-アミル、ネオペンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、トリフェニルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；および、これらの基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基またはアリーロキシ基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基などの置換基がさらに置換した基などが好ましく挙げられる。

【0047】 $R^6$  として好ましい炭化水素置換シリル基としては、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*tert*-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。特に好ましくは、トリメチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、イソフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*tert*-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。

【0048】本発明では、 $R^6$  としては特に、イソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチル、*tert*-アミルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の分岐状アルキル基、およびこれらの基の水素原子を炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基で置換した基（クミル基など）、アダマンチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基から選ばれる基であることが好ましく、あるいはフェニル、ナフチル、フルオレニル、アントリル、フェナントリルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基、または炭化水素置換シリル基であることも好ましい。

【0049】 $R^1 \sim R^6$  は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳

香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

【0050】 $m$ が2以上の場合には、 $R^1$  同士、 $R^2$  同士、 $R^3$  同士、 $R^4$  同士、 $R^5$  同士、 $R^6$  同士は、互いに同一でも異なってもよく、また $m$ が2以上の場合には、一の配位子に属する $R^1 \sim R^6$ で示される基のうちの少なくとも1個の基と、他の配位子に属する $R^1 \sim R^6$ で示される基のうちの少なくとも1個の基とが連結されていてもよい。

【0051】 $n$ は、 $M$ の価数を満たす数であり、具体的には0～5、好ましくは1～4、より好ましくは1～3の整数である。 $A$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^7)-$ または $-Se-$ を示し、 $-O-$ であることが好ましい。 $R^7$ としては、上記 $R^1 \sim R^6$ と同様の基または原子が挙げられる。

【0052】 $X$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、アルミニウム含有基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示す。なお、 $n$ が2以上の場合には、互いに同一であっても、異なってもよい。

【0053】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられる。

【0054】具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数1～20の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。これらのうち、炭素原子数が1～20のものが好ましい。

【0055】ヘテロ環式化合物残基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられる。酸素含有基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；ア

セトキシ基：カルボニル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0056】窒素含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、アミノ基：メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0057】ホウ素含有基として具体的には、 $BR_4$ （ $R$ は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子などを示す。）が挙げられる。イオウ含有基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、*p*-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、*p*-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、*p*-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0058】リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0059】ハロゲン含有基として具体的には、 $PF_6$ 、 $BF_4$ などのフッ素含有基、 $ClO_4$ 、 $SbCl_6$ などの塩素含有基、 $IO_4$ などのヨウ素含有基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0060】アルミニウム含有基として具体的には、 $AlR_4$ （ $R$ は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子などを示す）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0061】ケイ素含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0062】ゲルマニウム含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。

【0063】スズ含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、より具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

【0064】なお、 $n$ が2以上の場合は、 $X$ 同士は互いに同一でも異なってもよく、また $X$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。以下に、上記一般式（I）で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0065】なお、下記具体例において $M$ は遷移金属元素であり、個々には、 $Sc(III)$ 、 $Ti(III)$ 、 $Ti(IV)$ 、 $Zr(III)$ 、 $Zr(IV)$ 、 $Hf(IV)$ 、 $V(IV)$ 、 $Nb(V)$ 、 $Ta(V)$ 、 $Co(II)$ 、 $Co(III)$ 、 $Rh(II)$ 、 $Rh(III)$ 、 $Rh(IV)$ を示すが、これらに限定されるものではない。これらのなかでは $Ti(IV)$ 、 $Zr(IV)$ 、 $Hf(IV)$ が好ましい。

【0066】 $X$ は、 $Cl$ 、 $Br$ などのハロゲン、もしくはメチルなどのアルキル基を示すが、これらに限定されるものではない。また、 $X$ が複数ある場合は、これらは同じであっても、異なってもよい。

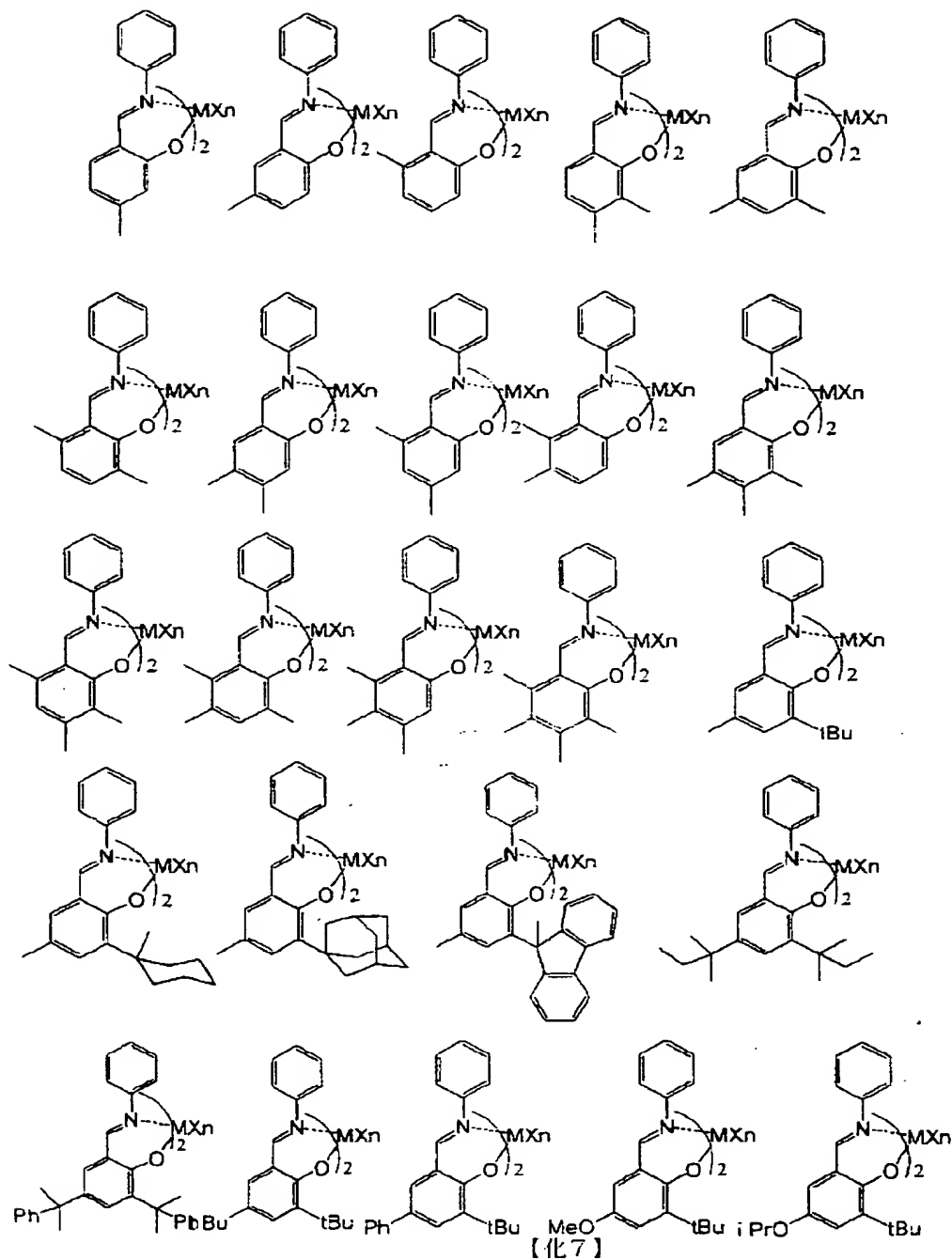
【0067】 $n$ は金属 $M$ の価数により決定される。例えば、2種のモノアニオン種が金属に結合している場合、2価金属では $n=0$ 、3価金属では $n=1$ 、4価金属では $n=2$ 、5価金属では $n=3$ になる。たとえば金属が $Ti(IV)$ の場合は $n=2$ であり、 $Zr(IV)$ の場合は $n=2$ であり、 $Hf(IV)$ の場合は $n=2$ である。

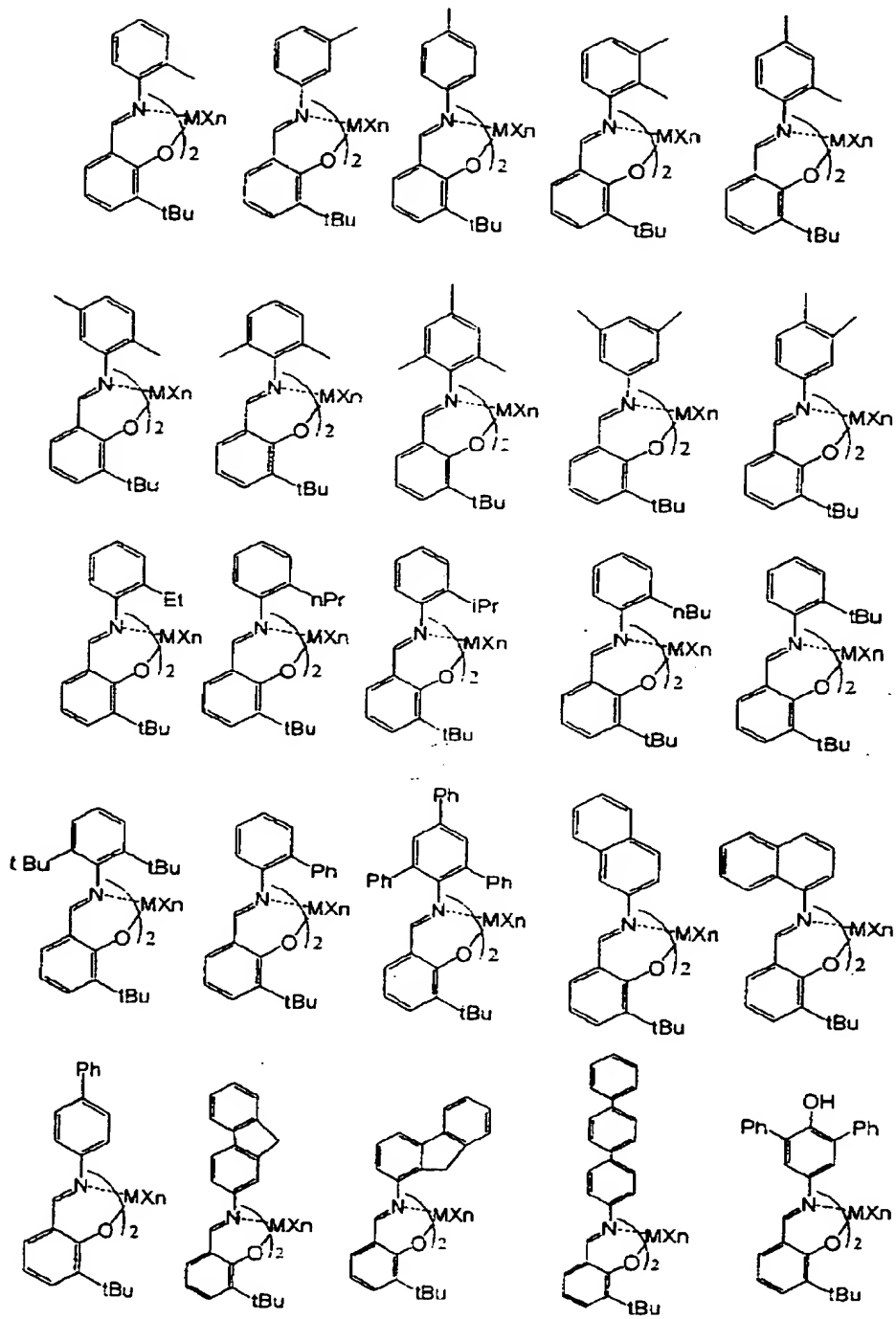
【0068】

【化5】



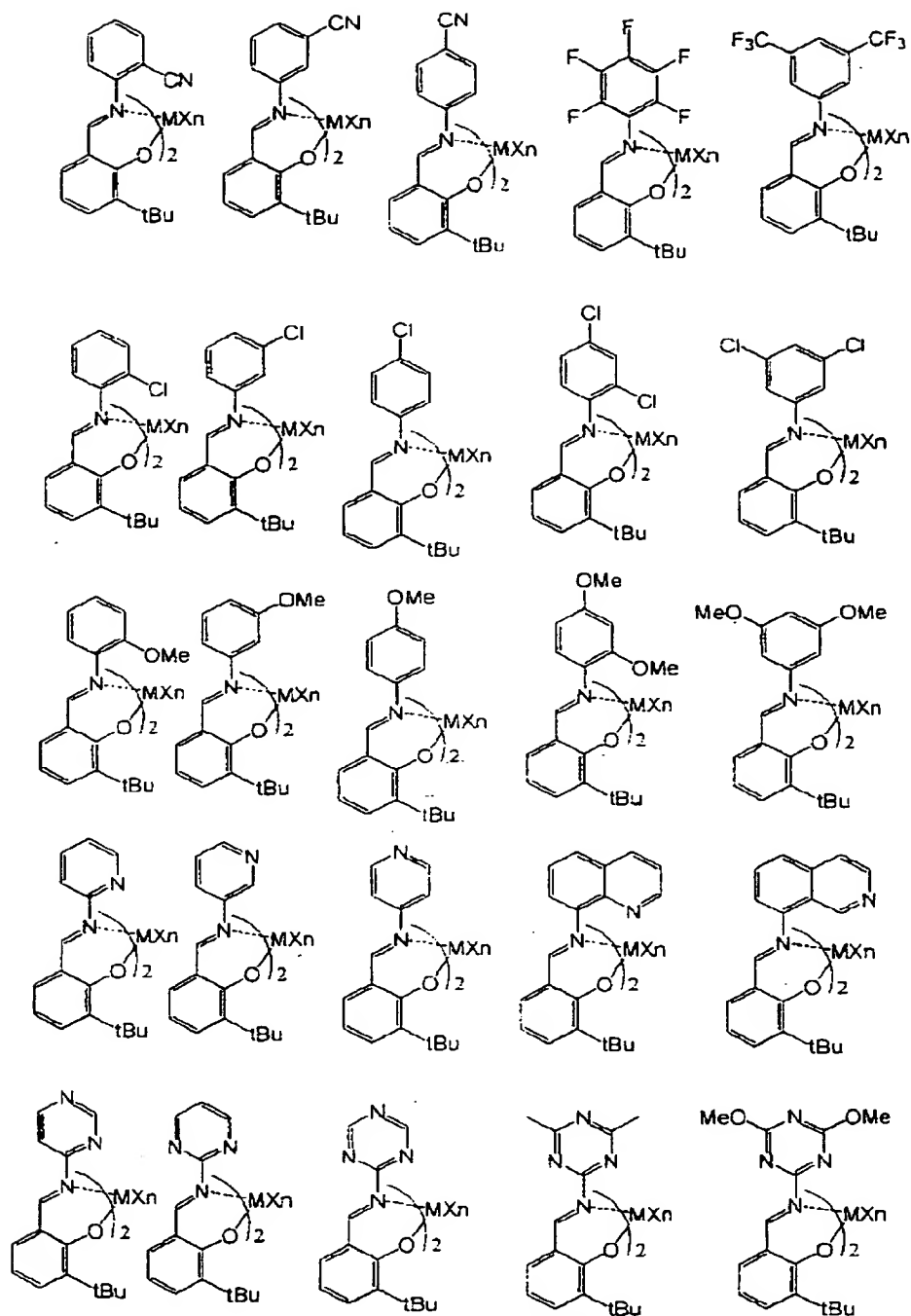
【化6】





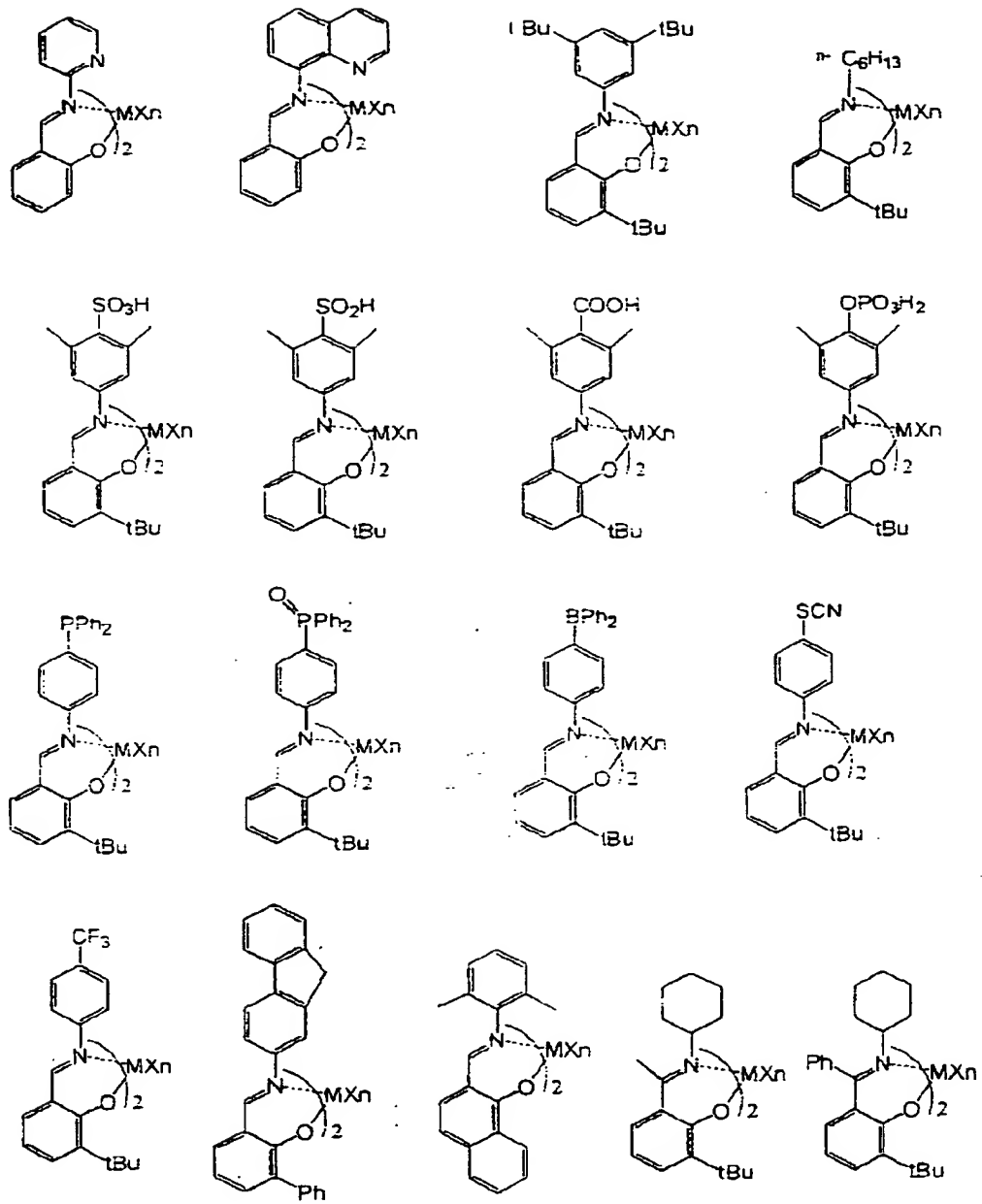
【 0 0 7 1 】

【化8】



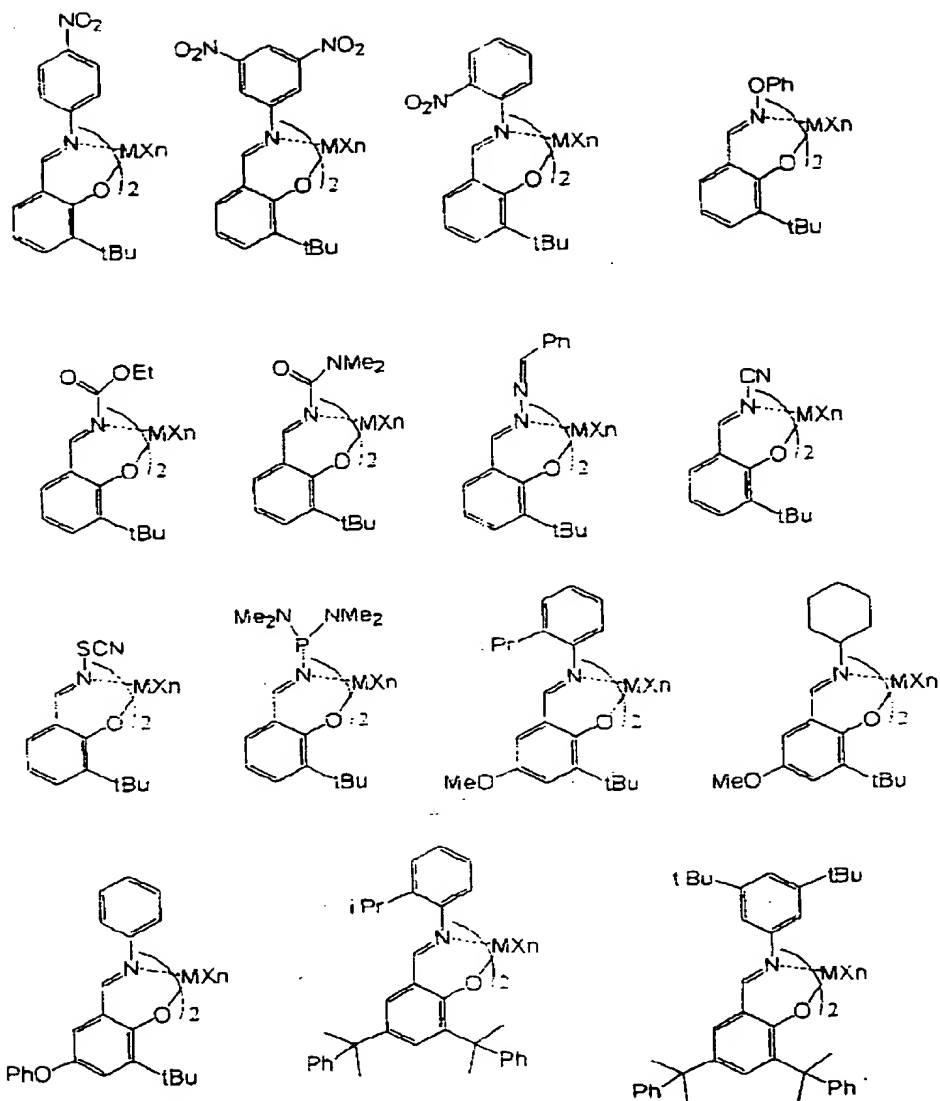
【 0072 】

【 化 9 】



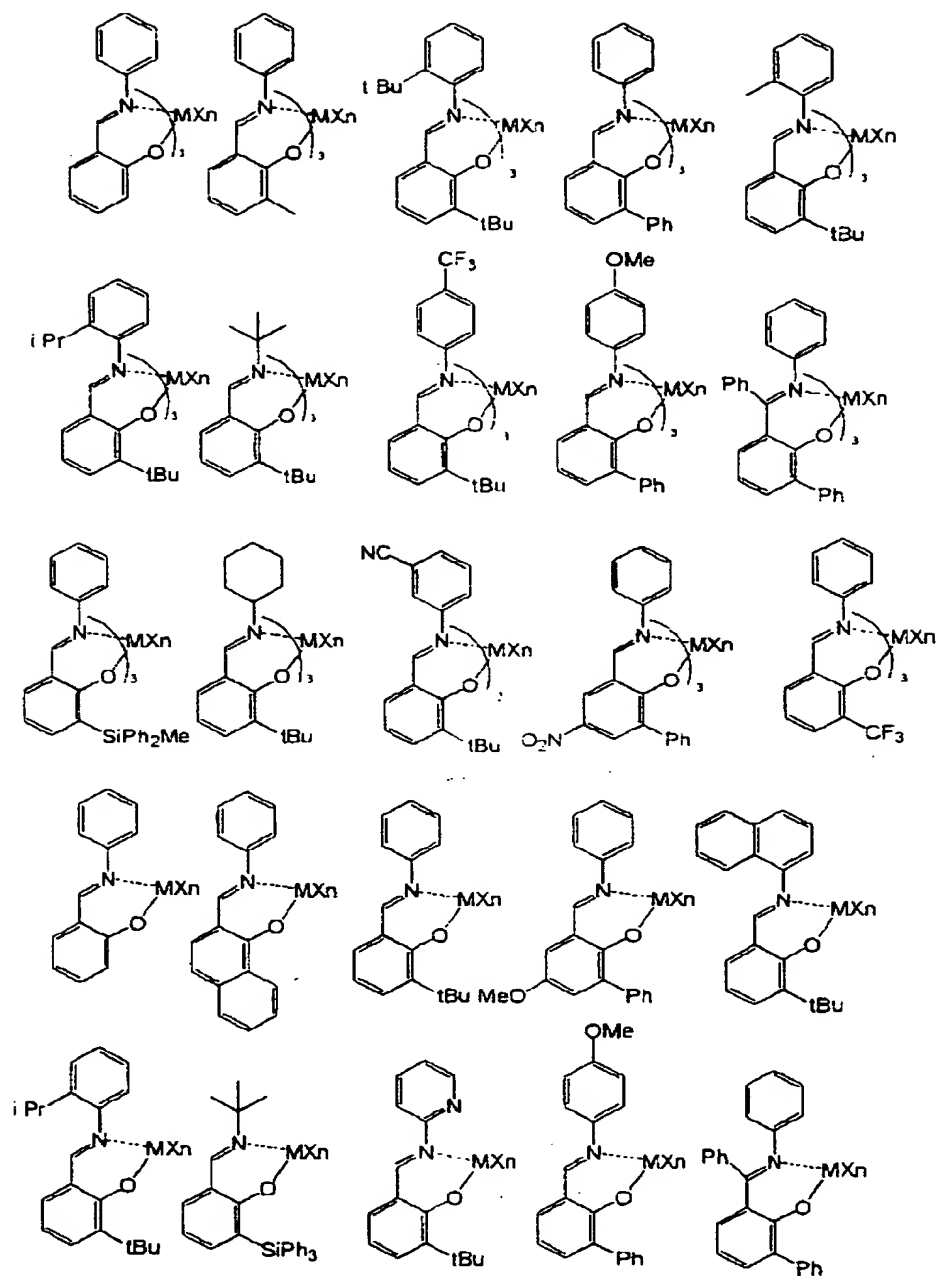
【0073】

【化10】



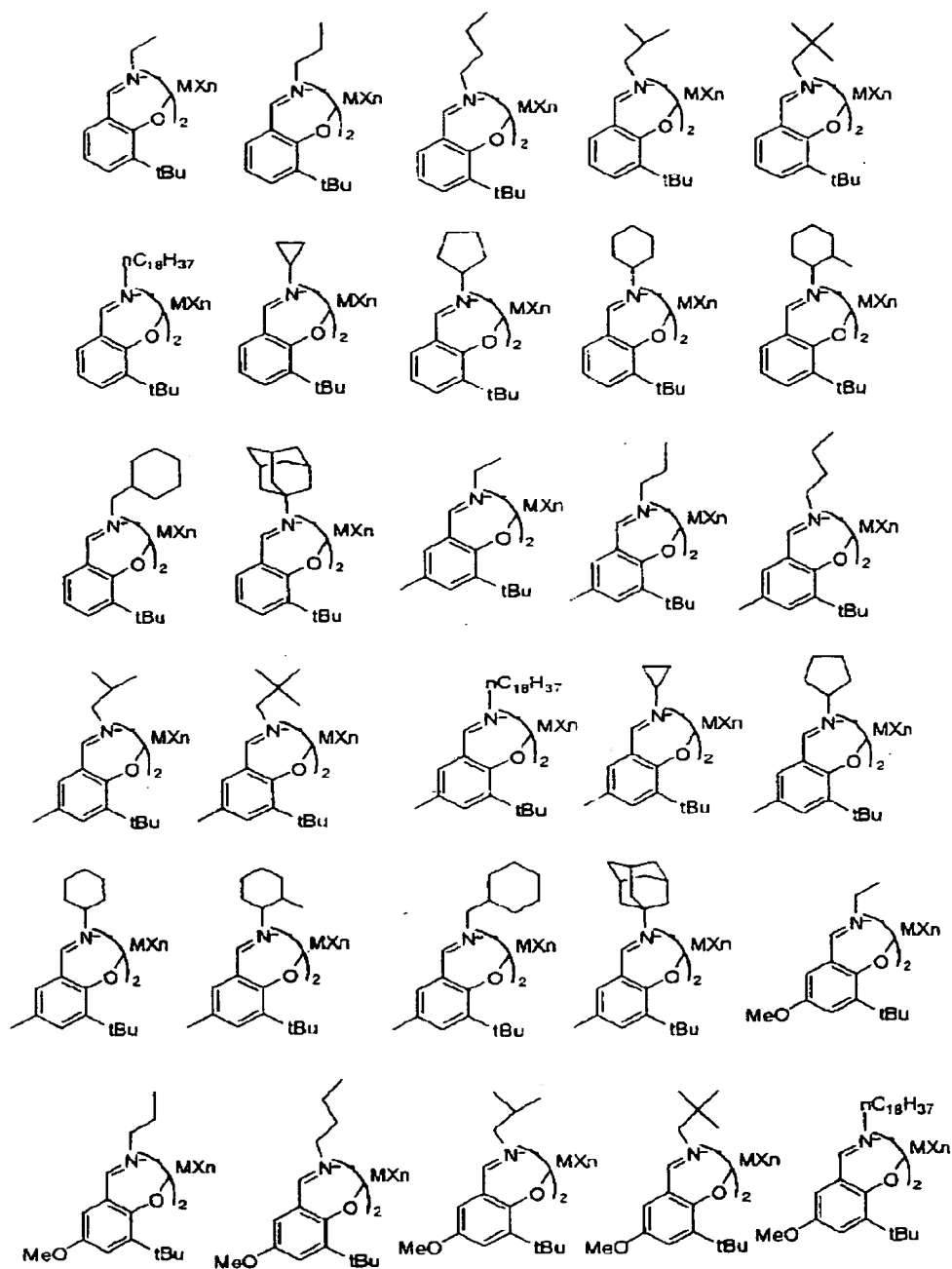
【 0074 】

【 化 11 】



【0075】

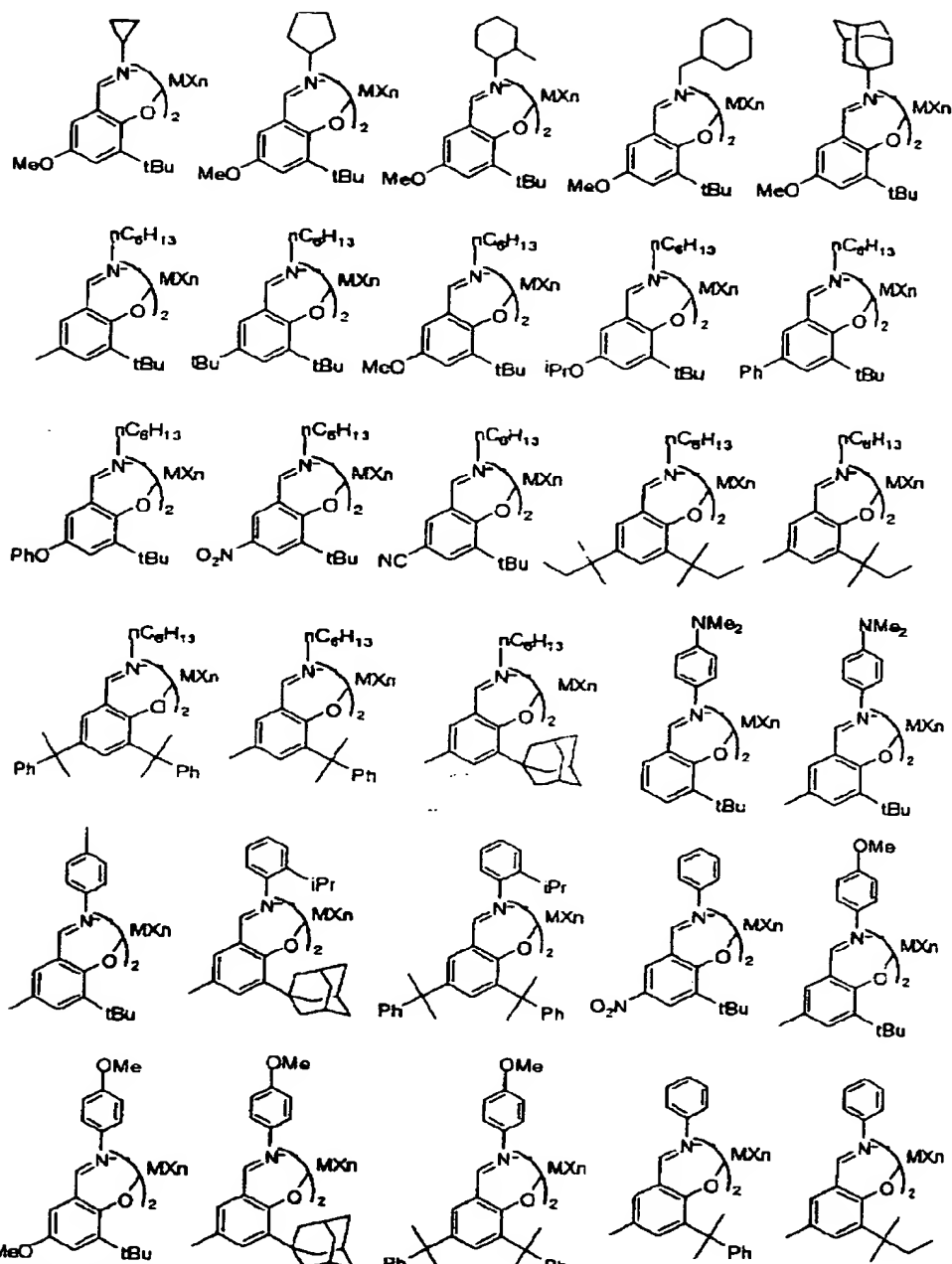
【化12】



【 0076 】

【 化 13 】

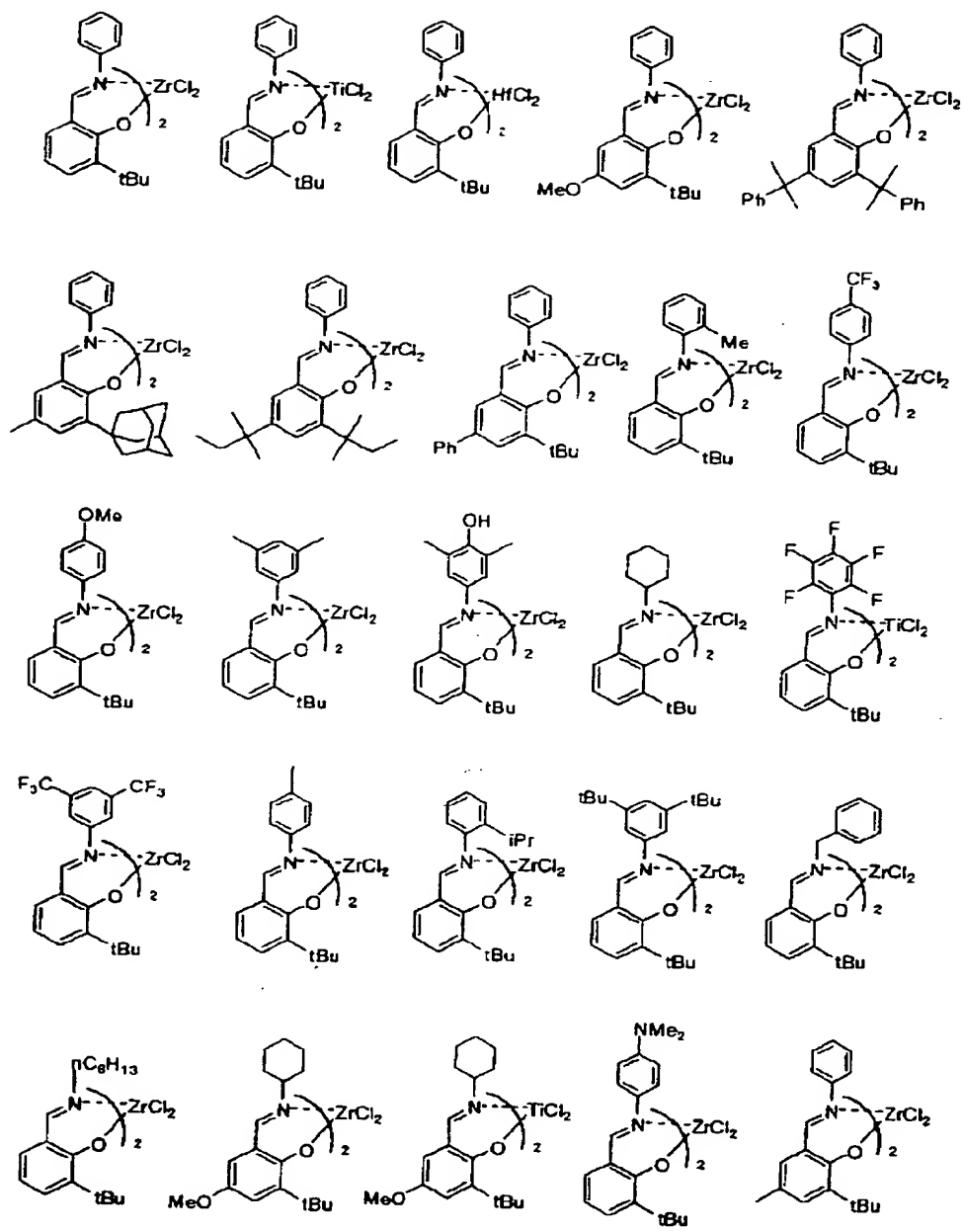




【0077】さらに具体的に例示すると、以下のようなものが挙げられる。

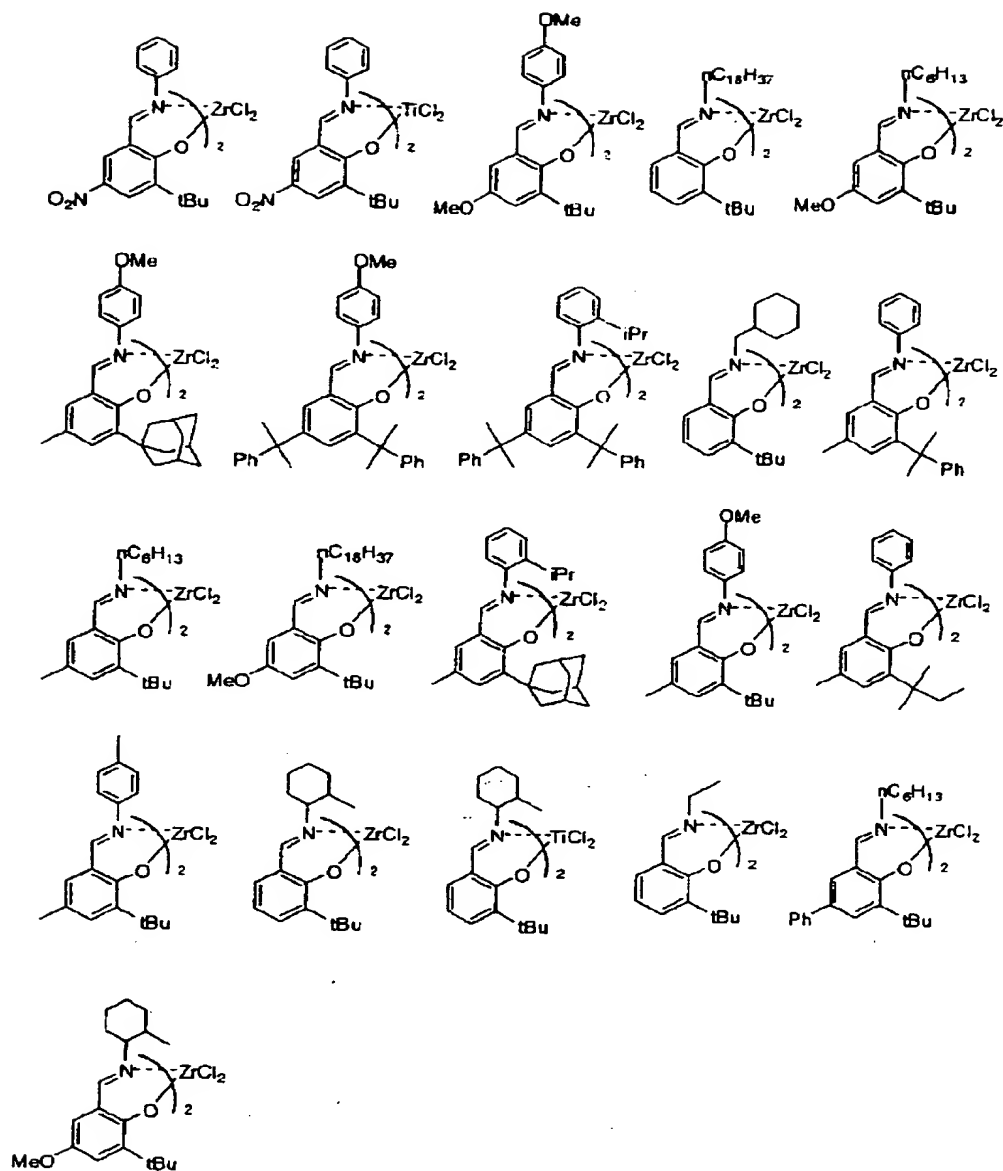
【0078】

【化14】



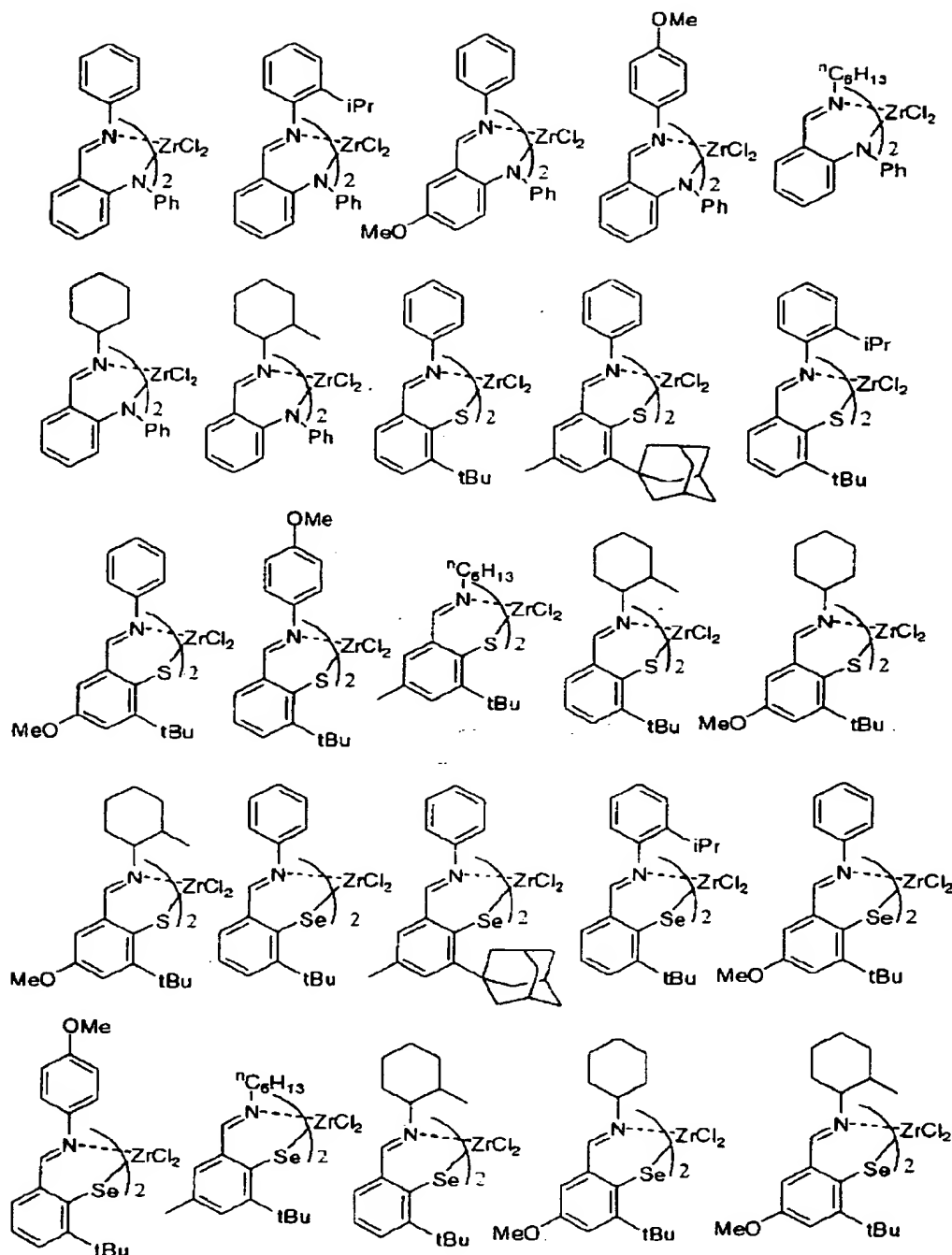
【0079】

【化15】



【0080】

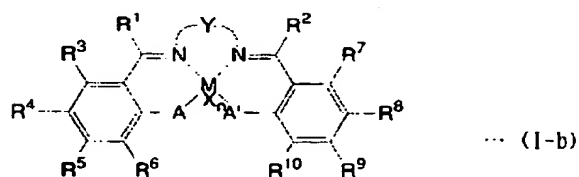
【化16】



【0081】なお、上記例示中、Meはメチル基、Etはエチル基、iPrはi-プロピル基、tBuはtert-ブチル基、Phはフェニル基を示す。また、一般式(1)で表される(B)遷移金属化合物としては、下記一般式(1-b)で表される遷移金属化合物がある。

【0082】

【化17】



【0083】(式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、具体的には、上記一般式(1)中のMと同様の遷移金属原子が挙げられる。R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には上記一般式(1)中のR<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>と同様の原子または基が挙げられる。また、R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>のうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0084】R<sup>6</sup>またはR<sup>10</sup>は、少なくとも一方、特に

両方が、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基であることが好ましい。

【0085】 $n$ は、 $M$ の価数を満たす数である。 $A$ および $A'$ は、互いに同一でも異なってもよく、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^7)-$ または $-Se-$ を示し、いずれも $-O-$ であることが好ましい。 $R^7$ としては、上記 $R^1 \sim R^6$ と同様の基または原子が挙げられる。

【0086】 $X$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、アルミニウム含有基、ハロゲン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、具体的には上記一般式(I)中の $X$ と同様の原子または基が挙げられる。

【0087】 $n$ が2以上の場合、 $X$ 同士は互いに同一でも異なってもよく、また $X$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。 $X$ としては、特に、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基またはスルホネート基が好ましい。 $n$ が2以上の場合、2個以上の $X$ が互いに連結して形成する環は、芳香族環であっても、脂肪族環であってもよい。

【0088】 $Y$ は、酸素、イオウ、炭素、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む2価の結合基を示す。これらの結合基 $Y$ は、好ましくは主鎖が原子3個以上、

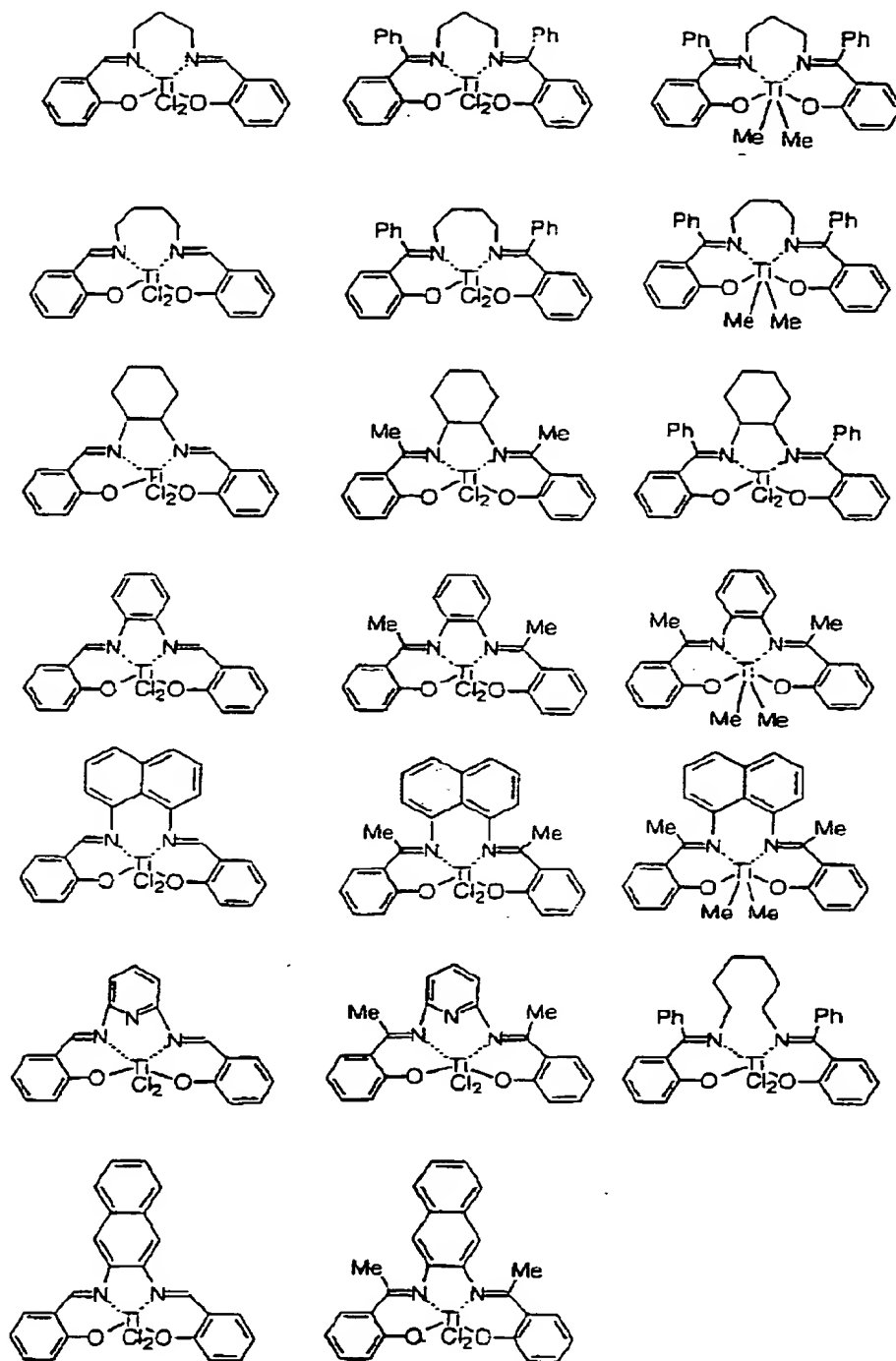
より好ましくは4個以上20個以下、特に好ましくは4個以上10個以下で構成された構造を有する。なお、これらの結合基は置換基を有していてもよい。

【0089】2価の結合基( $Y$ )として具体的には、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ などのカルコゲン原子； $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-PH-$ 、 $-P(CH_3)-$ などの窒素またはリン原子含有基； $-SiH_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ などのケイ素原子含有基； $-SnH_2-$ 、 $-Sn(CH_3)_2-$ などのスズ原子含有基； $-BH-$ 、 $-B(CH_3)-$ 、 $-BF-$ などのホウ素原子含有基などが挙げられる。炭化水素基としては特に制限はないが $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ などの炭素原子数が3~20の飽和炭化水素基、シクロヘキシリデン基、シクロヘキシレン基などの環状飽和炭化水素基；これらの飽和炭化水素基の一部が1~10個の炭化水素基、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン、酸素、イオウ、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズ、ホウ素などのヘテロ原子で置換された基；ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの炭素原子数が6~20の環状炭化水素の残基；ピリジン、キノリン、チオフェン、フランなどのヘテロ原子を含む炭素原子数が3~20の環状化合物の残基などが挙げられる。

【0090】以下に、上記一般式(I-b)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

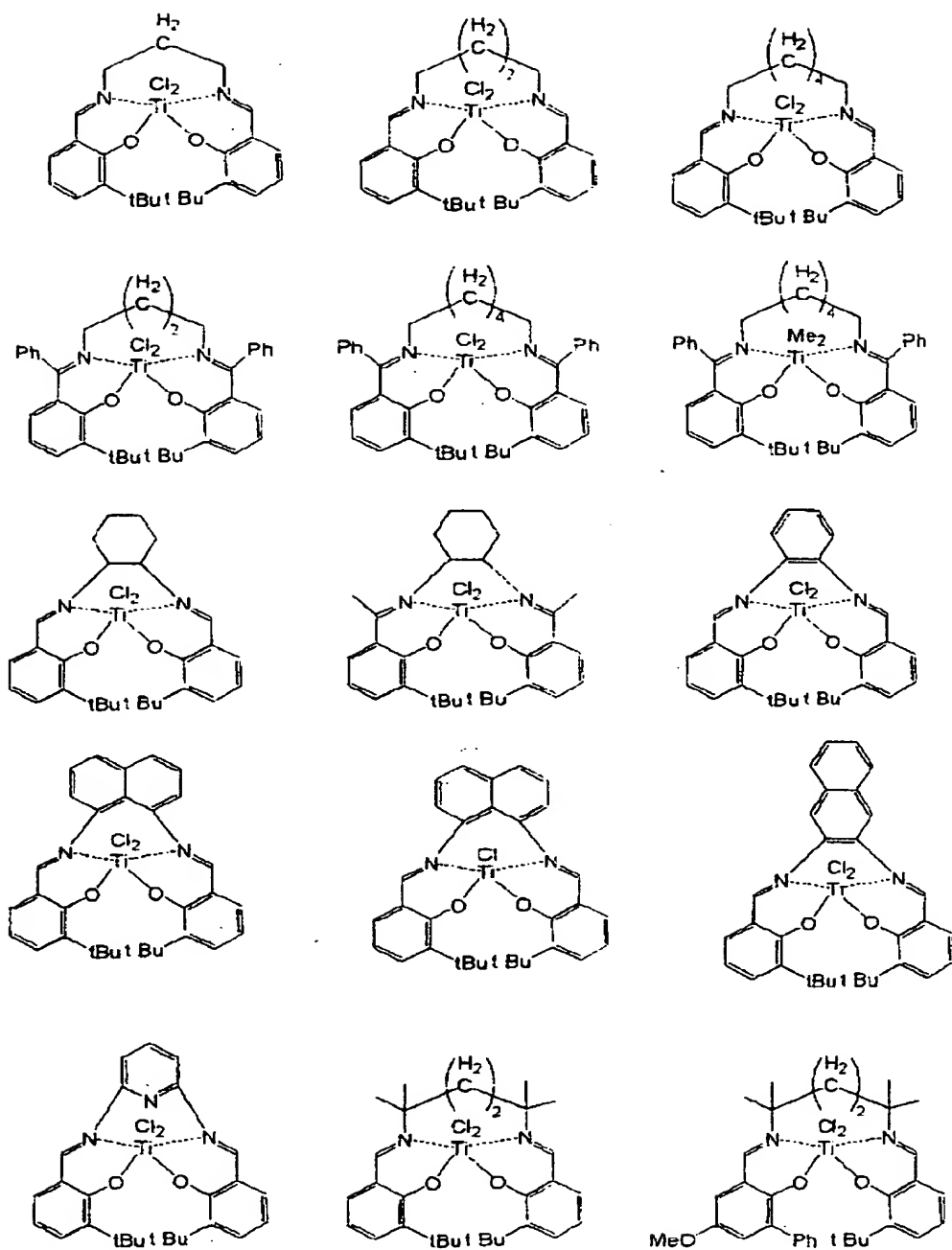
【0091】

【化18】



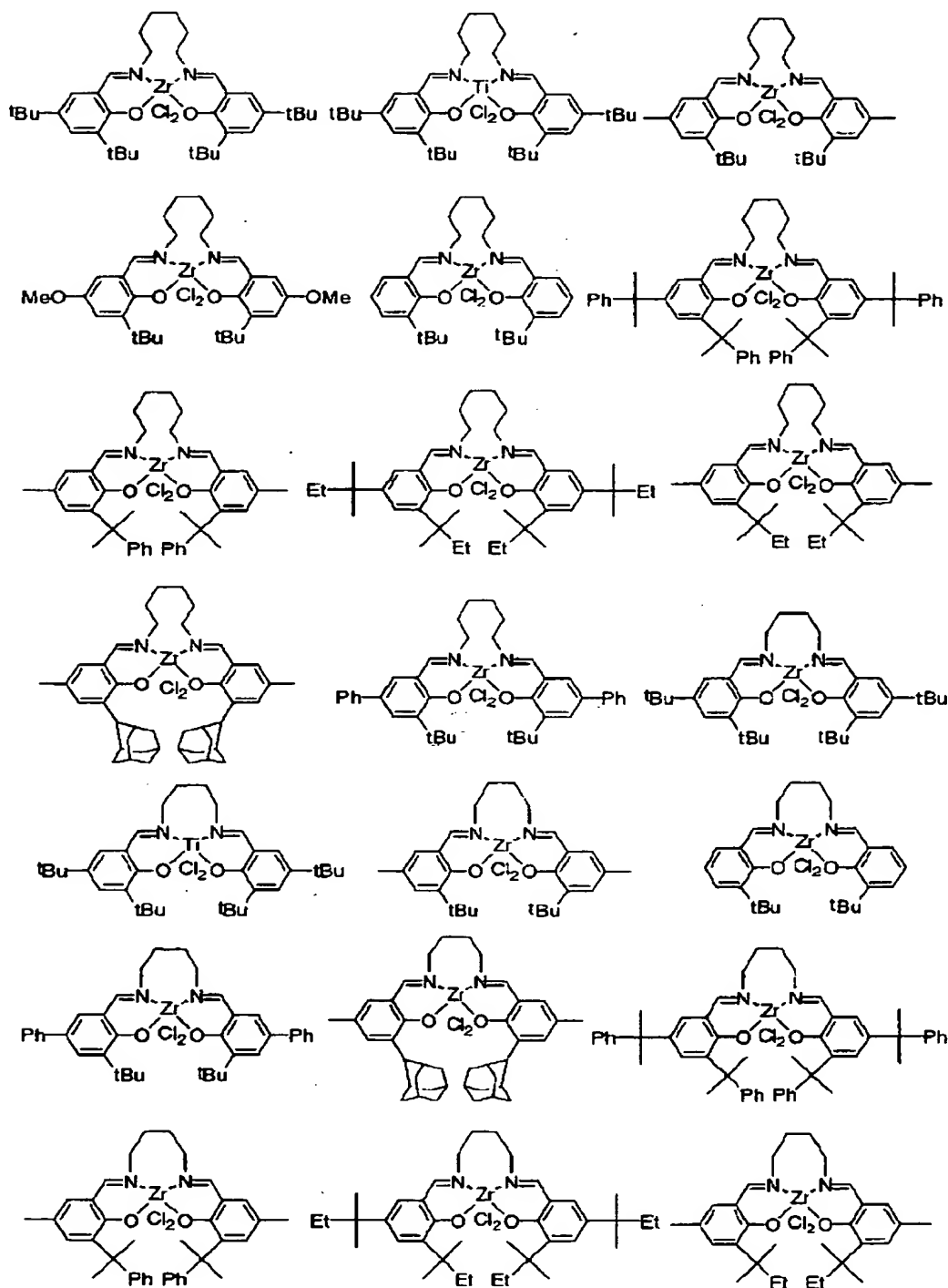
【0092】

【化19】



【0093】

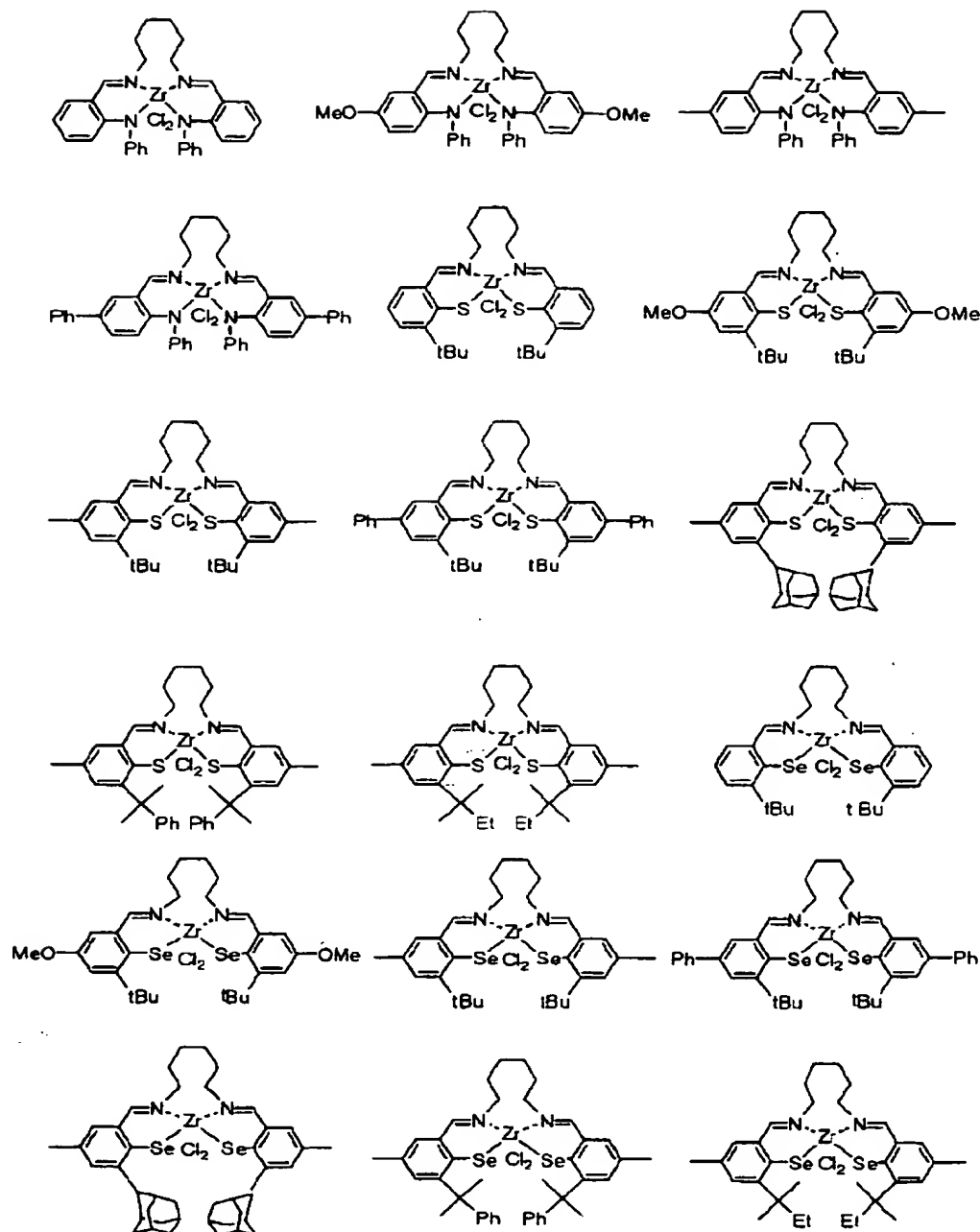
【化20】



【0094】

【化21】





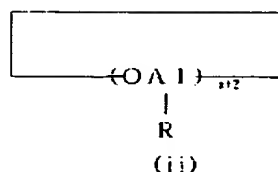
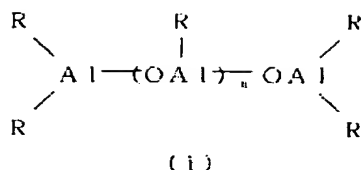
【0095】なお、上記例示中、Meはメチル基、Etはエチル基、tBuはtert-ブチル基を、Phはフェニル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、チタン金属をジルコニウム、ハフニウムなどのチタン以外の金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0096】(C) 有機アルミニウムオキシ化合物  
有機アルミニウムオキシ化合物は、下記式(i)または(ii)で表されるアルキルアルミニウムオキシ化合物を主成分とし、トリアルキルアルミニウムなどの有機アル

ミニウム化合物を少量含んでいると考えられる。よって、本発明において有機アルミニウムオキシ化合物中のアルキル基とは、アルキルアルミニウムオキシ化合物中のアルキル基と、有機アルミニウム化合物中のアルキル基の合計であり、有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子とは、アルキルアルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子と、有機アルミニウム化合物中のアルミニウム原子との合計である。

【0097】

【化22】



【0098】(式中、Rはアルキル基を示し、nは $n \geq 1$ である。)本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物は、該有機アルミニウムオキシ化合物中のアルキル基(R)とアルミニウム原子(Al)とのモル比(R/Al比)が1.8以下、好ましくは1.8ないし1.2、より好ましくは1.7ないし1.4の範囲にあることが望ましい。

【0099】次に、R/Al比の求め方を、Rがメチル基の場合を例に挙げて説明する。十分に窒素置換したフラスコに、アルミニウム原子に換算して2ミリモルの有機アルミニウムオキシ化合物の溶液を装入する。この際、溶液の総量が40mlとなるようにトルエンを加え調整する。系内を10℃に冷却後、0.5Nの硫酸水溶液10mlを滴下する。この操作により発生するメタンガスをガスビュレットで捕集する。完全にメタンガスの発生が止まったことを確認した後、メタンガスの発生量(aミリリットル)とガスの温度(t℃)を測定し、下記式により求める。なお、有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子の量は、プラズマ発光分光分析法により測定する。

$$\text{R/Al} = (a \times 273) / \{22.4 \times (t + 273) \times 2\}$$

このような有機アルミニウムオキシ化合物は、たとえば下記のような方法により調製することができる。

(a) 従来公知の有機アルミニウムオキシ化合物、たとえば市販のアルミノキサンと、水とを接触させてR/Al比を調節する方法。

(b) 従来公知の有機アルミニウムオキシ化合物、たとえば市販のアルミノキサンと、水を含まない無機化合物と接触させてR/Al比を調節する方法。

(c) 従来公知の有機アルミニウムオキシ化合物、たとえば市販のアルミノキサンの溶液から、溶媒を一旦蒸発させ、有機アルミニウムオキシ化合物を乾固させ、再び溶媒に溶解させてR/Al比を調節する方法。

この中で、(c)の方法が一番好ましい。

【0101】なお、アルミノキサンは、通常溶液として市販されているが、この場合はこの溶液のまま用いることができる。また、上記アルミノキサンの溶液は、反応に悪影響を及ぼさない限り、他の成分を含んでいてもよい。

【0102】以下、R/Al比を調節する有機アルミニウムオキシ化合物を、原料有機アルミニウムオキシ化合物ということがある。前記(a)の方法では、原料有機アルミニウムオキシ化合物と水とを接触させることにより、原料有機アルミニウムオキシ化合物中の有機アルミ

ニウム化合物と水とが反応するためR/Al比を調節することができる。この場合、R/Al比が1.8を超える原料有機アルミニウムオキシ化合物と水とを接触させR/Al比が1.8以下、好ましくは1.7以下である原料有機アルミニウムオキシ化合物を調製することができる。また有機アルミニウムオキシ化合物のR/Al比が1.8以下である場合であっても、(a)の方法によりR/Al比をより小さい値、好ましくは1.7以下に調製することが望ましい。

【0103】原料有機アルミニウムオキシ化合物と接触させる水は、液体、蒸気または固体のいずれの状態でも用いることができる。具体的には、たとえば、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの無機化合物またはポリマーなどに吸着した吸着水、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの炭化水素溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、トリエチルアミンなどのアミン溶媒などに溶解あるいは分散させた水、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸鉄、塩化第1セリウムなどの塩の結晶水などを挙げることができる。これらのうち、無機化合物に吸着した吸着水を用いることが望ましい。

【0104】また、上述した粒子状担体の吸着水を原料有機アルミニウムオキシ化合物と接触させる水として用いることもできる。原料有機アルミニウムオキシ化合物と接触させる水として吸着水または結晶水を用いる場合、原料有機アルミニウムオキシ化合物と水との接触は、通常有機媒体中で行われる。

【0105】この際用いられる有機媒体としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などの炭化水素溶媒；あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物(例えば、塩素化物、臭素化物など。)などのハロゲン化炭化水素；エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類などを挙げることができる。

【0106】これらの有機媒体のうちでは、芳香族炭化水素が特に好ましい。原料有機アルミニウムオキシ化合物と水との接触に用いられる水は、原料有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子1モルに対して0.01~0.3モル、好ましくは0.02~0.2モル、より好ましくは0.03~0.15モルの量で用い

られる。反応系内の原料有機アルミニウムオキシ化合物の濃度は、原料有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子に換算して、通常  $1 \times 10^{-3} \sim 5$  モル / リットル (溶媒)、好ましくは  $1 \times 10^{-2} \sim 3$  モル / リットル (溶媒) の範囲であることが望ましく、また反応系内の水の濃度は、通常  $0.01 \sim 1$  モル / リットル (溶媒)、好ましくは  $0.02 \sim 0.5$  モル / リットル (溶媒) の濃度であることが望ましい。

【0107】原料有機アルミニウムオキシ化合物と、水との接触は、通常  $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $0 \sim 120^\circ\text{C}$ 、より好ましくは  $20 \sim 100^\circ\text{C}$  の温度で行われる。また接触時間は、接触温度によっても大きく変わるが、通常  $0.5 \sim 300$  時間、好ましくは  $1 \sim 150$  時間程度である。

【0108】原料有機アルミニウムオキシ化合物と、水とを接触させるには、具体的には下記のようにすればよい。

(1) 原料有機アルミニウムオキシ化合物と、吸着水を含有する化合物とを混合して、原料有機アルミニウムオキシ化合物と吸着水とを接触させる方法。(なお、吸着水を含有する化合物には、上記粒子状担体を含む)

(2) 原料有機アルミニウムオキシ化合物と、結晶水を含有する化合物とを混合して、原料有機アルミニウムオキシ化合物と結晶水とを接触させる方法。

(3) 原料有機アルミニウムオキシ化合物と、水を含む (溶解または分散) した炭化水素溶媒とを接触させる方法。

(4) 原料有機アルミニウムオキシ化合物の溶液に、水蒸気を吹込むなどして、原料有機アルミニウムオキシ化合物と水蒸気とを接触させる方法。

(5) 原料有機アルミニウムオキシ化合物と、水または水を直接接触させる方法。

【0109】(b)の方法では、 $R/A1$ 比が1.8を超える原料有機アルミニウムオキシ化合物と実質的に水を含まない無機化合物とを接触させ  $R/A1$ 比が1.8以下、好ましくは1.7以下である有機アルミニウムオキシ化合物を調製することができる。なお、本明細書において実質的に水を含まないとは、無機化合物の吸着水量が0.1重量%以下であることを意味する。

【0110】実質的に水を含まない無機化合物と原料有機アルミニウムオキシ化合物とを接触させることにより、原料有機アルミニウムオキシ化合物中の特定の成分、たとえば特定の  $R/A1$ 比を有するアルキルアルミニウムオキシ化合物が無機化合物に吸着され分離されることなどが寄与し、 $R/A1$ 比が変化するものと考えられる。したがって無機化合物としては、実質的に水を含まないものが使用されるが、このような無機化合物の中でも表面水酸基を有するものは、当該水酸基の働きによって  $R/A1$ 比を変えることもできる。この場合原料有機アルミニウムオキシ化合物と接触させる無機化合物と

しては、具体的には、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどが挙げられる。この無機化合物の表面水酸基量は、1.0重量%以上、好ましくは1.5～4.0重量%、特に好ましくは2.0～3.5重量%であり、吸着水量は、0.1重量%以下、好ましくは0.01重量%以下であることが望ましい。

【0111】また、無機化合物の粒径は  $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $20 \sim 200 \mu\text{m}$  の範囲にあることが好ましく、比表面積は  $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $100 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲にあることが好ましい。

【0112】ここで、無機化合物の吸着水量 (重量%) および表面水酸基量 (重量%) は上記粒子状担体 (A) と同様にして求められる。原料有機アルミニウムオキシ化合物と、上記の無機化合物との接触は、通常有機媒体中で行われる。この際用いられる有機媒体としては、上記のような炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル類などを挙げることができる。これらの有機媒体のうちでは、芳香族炭化水素が特に好ましい。

【0113】原料有機アルミニウムオキシ化合物との接触に用いられる無機化合物は、原料有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子に対して  $1 \sim 50$  モル%、好ましくは  $5 \sim 45$  モル%、より好ましくは  $10 \sim 40$  モル%の量で用いられる。反応系内の原料有機アルミニウムオキシ化合物の濃度は、原料有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子に換算して、通常  $1 \times 10^{-3} \sim 5$  グラム原子 / リットル (溶媒)、好ましくは  $1 \times 10^{-2} \sim 3$  グラム原子 / リットル (溶媒) の範囲であることが望ましい。

【0114】原料有機アルミニウムオキシ化合物と水を含まない無機化合物との接触は、通常  $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $0 \sim 120^\circ\text{C}$ 、より好ましくは  $20 \sim 100^\circ\text{C}$  の温度で行われる。また接触時間は、接触温度によっても大きく変わるが、通常  $0.5 \sim 300$  時間、好ましくは  $1 \sim 150$  時間程度である。

【0115】(c)の方法では、 $R/A1$ 比が1.8を超える原料有機アルミニウムオキシ化合物の溶液から、溶媒を一旦蒸発させ、有機アルミニウムオキシ化合物を乾固させた後、再び溶媒に溶解させて  $R/A1$ 比が1.8以下、好ましくは1.7以下である有機アルミニウムオキシ化合物を調製することができる。また有機アルミニウムオキシ化合物の  $R/A1$ 比が1.8以下である場合であっても、(c)の方法により  $R/A1$ 比をより小さい値、好ましくは1.7以下に調製することが望ましい。溶媒を蒸発させる際の温度は、 $10 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $20 \sim 50^\circ\text{C}$  であり、圧力は  $2 \sim 100 \text{ mmHg}$ 、好ましくは  $5 \sim 40 \text{ mmHg}$  であることが望ましい。乾固した有機アルミニウムオキシ化合物を溶解させる溶媒としては、前記(a)の方法で用いた有機媒体を挙げることができ、芳香族炭化水素が好ましい。

【0116】さらに、本発明では、(a)の方法と(b)の方法と(c)の方法とを組み合わせるR/A1比が1.8以下である有機アルミニウムオキシ化合物を調製してもよい。

【0117】具体的には、たとえば、(a)の方法によりR/A1比を1.8以下に調節した(原料)有機アルミニウムオキシ化合物のR/A1比を、(c)の方法によりより小さな値に調節してもよく、また、(b)の方法によりR/A1比を1.8以下に調節した(原料)有機アルミニウムオキシ化合物のR/A1比を、(c)の方法によりR/A1比をより小さな値に調節してもよい。

【0118】本発明に係るオレフィン重合用触媒は粒子状担体(A)と遷移金属化合物(B)と、有機アルミニウムオキシ化合物(C)とから形成されるが、必要に応じて後述する有機金属化合物(D)を含んでいてもよい。

#### (D) 有機金属化合物

本発明で用いられる(D)有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

#### 【0119】

(D-1) 一般式  $R^a_m Al(OR^b)_n H_p X_q$

(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0120】(D-2) 一般式  $M^2 AlR^a_3$

(式中、 $M^2$  はLi、NaまたはKを示し、 $R^a$  は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。)で表される周期表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

【0121】(D-3) 一般式  $R^a R^b M^3$

(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 $M^3$  はMg、ZnまたはCdである。)で表される周期表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

【0122】前記(D-1)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式  $R^a_m Al(OR^b)_{3-m}$

(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、mは好ましくは1.5 $\leq$ m $\leq$ 3の数である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^a_m AlX_{3-m}$

(式中、 $R^a$  は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは

好ましくは $0 < m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^a_m AlH_{3-m}$

(式中、 $R^a$  は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、mは好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^a_m Al(OR^b)_n X_q$

(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0123】(D-1)に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ*n*-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド； $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$  (式中、x、y、zは正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^{a_{2.5}} Al(OR^b)_{0.5}$  などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-

メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド;ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド;エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド;エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム;ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド;エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム;エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0124】また(D-1)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

【0125】前記(D-2)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。またその他にも、(D-1)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0126】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0127】(D)有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。上記のような(D)有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0128】なお、本発明ではオレフィン重合用触媒

は、上記のような各成分以外にも、オレフィンの重合に有用な他の成分を含むことができる。

#### 調製法

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前記粒子状担体(A)〔担体(A)〕に、前記遷移金属化合物(B)〔成分(B)〕と、前記アルキル基とアルミニウム原子とのモル比(アルキル基/アルミニウム原子)が1.8以下である有機アルミニウムオキシ化合物(C)〔成分(C)〕とが担持されている。

【0129】このようなオレフィン重合用触媒(固体触媒成分)は、上記担体(A)、成分(B)および成分(C)を不活性化炭化水素溶媒中で混合接触させることにより調製することができる。また各成分を混合接触させるに際して、さらに前記有機金属化合物(D)を添加することもできる。

【0130】この際の混合順序は任意に選ばれるが、好ましくは担体(A)と成分(C)とを混合接触させ、次いで成分(B)を混合接触させるか、あるいは、成分(C)と成分(B)との混合物と、担体(A)とを混合接触させることが選ばれる。

【0131】本発明においてオレフィン重合用触媒の調製に用いられる不活性化炭化水素溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素;シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素;ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素;エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。

【0132】上記各成分を混合するに際して、成分(B)は、担体(A)1g当たり、通常 $10^{-8} \sim 5 \times 10^{-3}$ 、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モル、より好ましくは $10^{-6} \sim 2 \times 10^{-4}$ モルの量で用いられ、成分(B)の濃度は、約 $10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$ モル/リットル(溶媒)、好ましくは $2 \times 10^{-4} \sim 10^{-2}$ モル/リットル(溶媒)の範囲である。成分(C)は、粒子状担体(A)1g当り、成分(C)中のアルミニウム原子(Al)に換算して通常 $10^{-4} \sim 0.1$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルの量で用いられる。成分(C)中のアルミニウム原子(Al)と、成分(B)中の遷移金属原子(M)との原子比(Al/M)は、通常10~2000、好ましくは10~1000、より好ましくは20~500である。

【0133】上記各成分を混合する際の混合温度は、通常-50~150℃、好ましくは-20~120℃であり、接触時間は1~1000分間、好ましくは5~600分間である。また、混合接触時には混合温度を変化させてもよい。

【0134】このようにして得られたオレフィン重合用触媒は、担体(A)1g当たり、成分(B)が遷移金属

原子換算で約 $10^{-5}$ ～ $5 \times 10^{-5}$ 、好ましくは $5 \times 10^{-6}$ ～ $10^{-5}$ モル、より好ましくは $10^{-5}$ ～ $3 \times 10^{-4}$ モルの量で担持され、成分(C)がアルミニウム原子換算で約 $10^{-3}$ ～ $10^{-1}$ モル、好ましくは $2 \times 10^{-3}$ ～ $5 \times 10^{-2}$ モルの量で担持されていることが望ましい。

【0135】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前記固体触媒成分にオレフィンが予備重合した予備重合触媒であってもよい。図1に、本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。

#### 【0136】重合方法

本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

【0137】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロロベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0138】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、重合系内の遷移金属化合物(B)中の遷移金属原子の量としては、反応容積1リットル当たり、通常 $10^{-10}$ ～ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-8}$ ～ $10^{-3}$ モルとなるような量で用いられる。この際、必要に応じて有機金属化合物(D)を用いる事ができる。この場合、有機金属化合物(D)の量は、遷移金属化合物(B)中の遷移金属原子1モルあたり、2000モル以下、好ましくは50～1000モルの量であることが望ましい。また、有機金属化合物(D)のかわりに、担体に担持されたものとは別に、有機アルミニウムオキシ化合物を加えてもよい。

【0139】重合温度は、スラリー重合法を実施する際には、通常-50～100℃、好ましくは0～90℃の範囲であることが望ましく、液相重合法を実施する際には、通常0～250℃、好ましくは20～200℃の範囲であることが望ましい。また、気相重合法を実施する際には、重合温度は通常0～120℃、好ましくは20～100℃の範囲であることが望ましい。重合圧力は、通常、常圧～100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧～50kg/cm<sup>2</sup>の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0140】得られるオレフィン重合体の分子量は、重

合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する有機金属化合物(D)の違いにより調節することもできる。

【0141】このようなオレフィン重合触媒により重合することができるオレフィンとしては、炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；極性モノマー、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジル；塩化ビニル、クロロアレンなどの含ハロゲンオレフィンなどを挙げることができる。また、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなどを用いることもできる。

【0142】ジエンまたはポリエンとしては、炭素原子数が4～30、好ましくは4～20であり二個以上の二重結合を有する環状又は鎖状の化合物が用いられる。具体的には、ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン；7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン；さらに芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、

o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノまたはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどが挙げられる。

【0143】これらのオレフィン、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0144】

【発明の効果】本発明のオレフィン重合用触媒は、高い重合活性を示し、重合時の微粉生成量が少なく、粒子性に優れた重合体を得られる。

【0145】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0146】なお、本実施例において、極限粘度 $[\eta]$ は、135℃、デカリン中で測定した。

【0147】

【実施例1】[メチルアルミノキサンの変性] 十分に窒素置換したガラス製フラスコにメチルアルミノキサンのトルエン溶液(A1；1.52モル/リットル、 $\text{CH}_3$ /A1モル比；2.12) 800mlを装入した。フラスコ内の温度を37~40℃、留出温度を27~28.5℃一定下、30mmHgにて4時間蒸留し、液部を完全に留出させた。フラスコには乾固した白色のメチルアルミノキサン53.6gが残った。この固体状のメチルアルミノキサンにトルエン650mlを加え再溶解した。このようにして得られたメチルアルミノキサンのトルエン溶液は、A1濃度が1.32モル/リットルの無色透明な均一溶液であり、 $\text{CH}_3$ /A1比(モル比)は1.54であった。

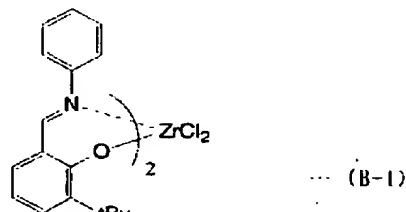
【0148】[固体成分(a-1)の調製] 十分に窒素置換した400mlの反応器に200℃で4時間乾燥したシリカ(富士デヴィソン社製 F-948) 10gおよびトルエン150mlを装入し、攪拌しながら系を0℃とした。ここへ、前記メチルアルミノキサンのトルエン溶液をアルミニウム原子に換算して67ミリモル窒素雰囲気下で60分かけて滴下した。次いで、この温度で30分、95℃で4時間反応させた。反応系を放冷し、60℃になった時点で上澄み溶液をデカンテーションによって取り除き、続いて室温下トルエン150mlで3回洗浄し、全容量が150mlとなるようトルエンを加え再懸濁した。その結果、シリカ1gに対してA1を5.5ミリモル有する固体成分(a-1)を得た。

【0149】[固体触媒成分(b-1)の調製] 十分に窒

素置換した200mlの三口フラスコに、固体成分(a-1)をA1に換算して7.5mmol、トルエンに溶解した下記化合物(B-1) 0.03mmolを加え、全量で50mlになるようにトルエンを加え、室温で1時間攪拌した。上澄み溶液をデカンテーションによって取り除き、ヘプタン50mlで3回洗浄し、ヘプタン20mlで再懸濁した。その結果、1g当り、ジルコニウムが0.019mmol、アルミニウムが4.69mmol担持された固体触媒成分(b-1)を得た。

【0150】

【化23】



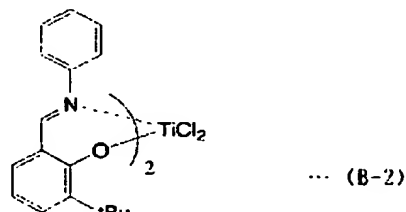
【0151】[重合] 十分に窒素置換したステンレス製1リットルオートクレーブに、ヘプタン500mlを装入し、室温においてエチレンで気相と液相を飽和させた。その後系内を70℃まで昇温し、トリイソブチルアルミニウム0.5mmol、固体触媒成分(b-1)をジルコニウム原子に換算して0.0025mmolを加え、重合を開始した。その後、エチレンを連続的に供給しながら、8kg/cm<sup>2</sup>G、75℃で1時間重合を行った。得られたポリマー懸濁液をグラスフィルターでろ過し、ヘキサン500mlで2回洗浄し、80℃にて10時間減圧乾燥した。得られたポリエチレンは48.14gであり、重合活性は19.3kg/mmol-Zr、極限粘度 $[\eta]$ は9.60dl/g、見かけ嵩比重は0.27g/cm<sup>3</sup>であった。

【0152】

【実施例2】[固体触媒成分(b-2)の調製] 実施例1の[固体触媒成分(b-1)の調製]において、化合物(B-1)に代えて下記化合物(B-2)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、1g当り、チタンが0.018mmol、アルミニウムが4.72mmol担持された固体触媒成分(b-2)を得た。

【0153】

【化24】



【0154】[重合] 実施例1の[重合]において、固体触媒成分(b-1)に代えて、固体触媒成分(b-2)をチタン原子に換算して0.005mmolを加えた以外は、実施例1と同様にして重合を行った。

【0155】得られたポリエチレンは14.6gであり、重合活性は2.92kg/mol-Ti、極限粘度 $[\eta]$ は9.3dl/g、見かけ嵩比重は0.25g/cm<sup>3</sup>であった。

【0156】

【比較例1】〔固体成分(a-2)の調製〕実施例1の固体成分(a-1)の調製において、CH<sub>3</sub>/Alモル比が1.54のメチルアルミノキサンのトルエン溶液に代えて、CH<sub>3</sub>/Alモル比が2.12のメチルアルミノキサンのトルエン溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にした。その結果、シリカ1gに対して、アルミニウムを6.1ミリモル有する固体成分(a-2)を得た。

【0157】〔固体触媒成分(b-3)の調製〕実施例1の〔固体触媒成分(b-1)の調製〕において、固体成分(a-1)の代わりに固体成分(a-2)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、1g当り、ジルコニウムが0.019mmol、アルミニウムが4.62mmol担持された固体触媒成分(b-3)を得た。

【0158】〔重合〕実施例1の〔重合〕において、固体触媒成分(b-1)に代えて、固体触媒成分(b-3)をジルコニウム原子に換算して0.0025mmolを加え

たこと以外は、実施例1と同様にして重合を行った。

【0159】得られたポリエチレンは15.7gであり、重合活性は6.27kg/mol-Zr、極限粘度 $[\eta]$ は14.6dl/g、見かけ嵩比重は0.23g/cm<sup>3</sup>であった。

【0160】

【比較例2】〔固体触媒成分(b-4)の調製〕実施例2の〔固体触媒成分(b-2)の調製〕において、固体成分(a-1)に代えて固体成分(a-2)を用いたこと以外は実施例2と同様にして、1g当り、チタンが0.018mmol、アルミニウムが4.65mmol担持された固体触媒成分(b-4)を得た。

【0161】〔重合〕実施例2の〔重合〕において、固体触媒成分(b-1)に代えて、固体触媒成分(b-4)を加えたこと以外は、実施例2と同様にして重合を行った。

【0162】得られたポリエチレンは6.2gであり、重合活性は1.24kg/mol-Ti、極限粘度 $[\eta]$ は11.7dl/g、見かけ嵩比重は0.21g/cm<sup>3</sup>であった。以上の結果を表1に示す。

【0163】

【表1】

表 1

	遷移金属 化合物	R/Al 比	重合量 (g)	重合活性 (kg/mol-金属)	極限粘度 (dl/g)	見かけ嵩比重 (g/cm <sup>3</sup> )
実施例1	(B-1)	1.54	48.14	19.3	9.60	0.27
実施例2	(B-2)	1.54	14.6	2.92	9.3	0.25
比較例1	(B-1)	2.12	15.7	6.27	14.6	0.23
比較例2	(B-2)	2.12	6.2	1.24	11.7	0.21

【図面の簡単な説明】

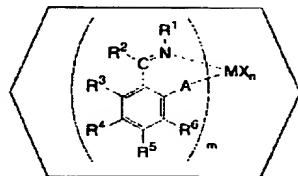
【図1】本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程

を示す。



【図1】

遷移金属成分



M: 周期表第3～11族の遷移金属原子  
 m: 1～6の整数  
 R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>: 水素、ハロゲン、炭化水素基等  
 n: Mの価数を満たす数  
 A: -O-, -S-, -N(R<sup>1</sup>)-, -Se-  
 X: 水素、ハロゲン、炭化水素基等

有機金属成分

R/A 1比が1.8以下である  
 有機アルミニウムオキシ化合物

オレフィン

(有機金属化合物)

第三成分

粒子状担体

フロントページの続き

(72)発明者 川原 信夫

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
 三井化学株式会社内

(72)発明者 三谷 誠

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
 三井化学株式会社内

(72)発明者 藤田 照典

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4J02S AA01A AB00A AB01A AC00A

AC01A AC02A AC08A AC09A

AC18A AC19A AC22A AC26A

AC27A AC31A AC32A AC37A

AC38A AC41A AC42A AC44A

AC45A AC46A AC47A AC49A

BA00A BA01B BA02B BB00A

BB01B BB02B BC01B BC04B

BC05B BC06B BC14B BC15B

BC20B BC24B BC25B BC27B

BC28B BC29B BC30B CA24C

CA25C CA26C CA27C CA28C

CA29C CA30C EA01 EB01

EB02 EB03 EB04 EB05 EB06

EB07 EB08 EB09 EB10 EB11

EB13 EB14 EB15 EB17 EB18

EB21 EB24 EB25 EC01 EC02

FA02 FA03 FA04 FA07

4J100 AA02P AA03P AA04P AA05P

AA07P AA09P AA15P AA16P

AA17P AA19P AA21P AB02P

AB03P AB07P AB16P AC03P

AG02P AG04P AG05P AG08P

AJ02P AJ09P AK20P AK21P

AK32P AL03P AL04P AL10P

AR03P AR04P AR09P AR11P

AR16P AR22P AS02P AS03P

AS04P AS07P AS11P AS15P

BA03P BA05P BA06P BA16P

BA20P BB01P BB10P CA01

CA04 DA09 DA15 EA09 FA10

FA21 FA22